

**No title available.**

Patent Number: DE19647060

Publication date: 1998-05-20

Inventor(s): KOCH HERBERT DR (DE); BROCK MICHAEL DR (DE); KWETKAT KLAUS DR (DE)

Applicant(s):: HUELS CHEMISCHE WERKE AG (DE)

Requested  
Patent:  DE19647060

Application  
Number: DE19961047060 19961114

Priority Number  
(s): DE19961047060 19961114

IPC  
Classification: C11D1/28 ; C11D1/37 ; C11D1/83 ; C11D1/65 ; C11D1/94 ; A61K7/50 ; A61K7/075 ;  
C07C309/17 ; C07C309/10 ; B01F17/10 ; D06L1/12 ; C08G65/26 ; C08G73/02 ;  
C08G69/26

EC  
Classification: C11D1/28, A61K7/50K4, B01F17/00M, C08G65/334D

Equivalents:  WO9820853

---

**Abstract**

---

The invention relates to the use of salts of di- $\alpha$  sulphodicarboxylic acid di-ester according to the formula (I) in formulations for washing and cleaning textiles, cleaning hard surfaces and cleaning and washing hair and skin. R<1> and R<3> both stand for a hydrocarbon radical with 1-22 carbon atoms. R<2> means a spacer from a chain with 2-100 carbon atoms which contain oxygen, nitrogen and/or phosphorus atoms and can have functional side groups. A and B stand for oxygen, alkoxylenegroups or derivatized nitrogen.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 196 47 060 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 11 D 1/28**  
C 11 D 1/37  
C 11 D 1/83  
C 11 D 1/65  
C 11 D 1/94  
A 61 K 7/50  
A 61 K 7/075  
C 07 C 309/17  
C 07 C 309/10

(7)

⑯ Aktenzeichen: 196 47 060.9  
⑯ Anmeldetag: 14. 11. 96  
⑯ Offenlegungstag: 20. 5. 98

// B01F 17/10, D06L 1/12, C08G 65/26, 73/02, 69/26 (C11D 1/28, 1:66, 1:02, 1:38, 1:88, 3:386, 3:39, 3:12, 3:04, 3:37, 3:22, 3:26, 3:34, 3:36, 3:42)

⑯ Anmelder:  
Hüls AG, 45772 Marl, DE

⑯ Erfinder:  
Brock, Michael, Dr., 46514 Schermbeck, DE;  
Kwetkat, Klaus, Dr., 44534 Lünen, DE; Koch,  
Herbert, Dr., 46282 Dorsten, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verwendung von anionischen Geminitensiden in Formulierungen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel  
⑯ Die Erfindung betrifft die Verwendung von Salzen der Di- $\alpha$ -sulfodicarbonsäurediester, gemäß Formel (I), in Formulierungen für das Waschen und Reinigen von Textilien, das Reinigen von harten Oberflächen und das Reinigen und Waschen von Haut und Haar.  
R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> stehen je für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen.  
R<sup>2</sup> bedeutet einen Spacer aus einer Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, die Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Phosphoratome enthalten und funktionelle Seitengruppen aufweisen kann.  
A und B stehen für Sauerstoff, Alkoxylengruppen oder derivatisierten Stickstoff.

DE 196 47 060 A 1

## Beschreibung

5 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Salzen der Di- $\alpha$ -sulfodicarbonsäurediester in Formulierungen für das Waschen und Reinigen von Textilien, das Reinigen von harten Oberflächen und das Reinigen und Waschen von Haut und Haar.

10 Die Zusammenstellung von Formulierungen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel ist eine komplexe Aufgabe, da die Formulierungen in der Lage sein müssen, Verschmutzungen der verschiedensten Art von sehr unterschiedlichen Oberflächen zu entfernen. Besonders die schnelle und effiziente Entfernung von fettigen oder öligen Anschmutzungen ist im allgemeinen problematisch. Neben den ausschließlich reinigungstechnischen Anforderungen werden die ökotoxikologischen Anforderungen an Formulierungen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel immer strin- ger.

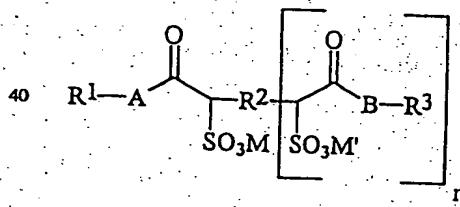
15 Zur Schonung der natürlichen Ressourcen gehört jedoch nicht allein die Verwendung von Tensiden auf Basis nachwachsender Rohstoffe, sondern ganz besonders auch die Herstellung von bei gleichbleibendem Rohstoffeinsatz immer wirksameren Formulierungen, die trotzdem den Anforderungen an biologische Abbaubarkeit und Hautmildheit genügen. Darüber hinaus müssen die immer kompakter werdenden tensidhaltigen Formulierungen für Wasch- und Reinigungsmittel auch bei ebenfalls aus ökologischen Gründen sinkender Wassermenge in der Waschflotte schnell in Wasser löslich sein.

20 Alle diese Anforderungen lassen sich nicht mehr allein auf physikalischem Wege erfüllen, sondern erfordern den Einsatz leistungsfähigerer Tenside. Die als "New Generation of Surfactants" bezeichneten Gemini- oder auch Zwillingstenside (M. J. Rosen, Chemtech, No. 3 (1995) 30) sind, sofern ihre Struktur optimal gewählt ist, Tenside mit einer deutlich höheren Leistungsfähigkeit als ihre konventionellen Äquivalente und bieten darüber hinaus bei Wahl der richtigen Strukturvariante eine hohe Multifunktionalität und helfen somit, die Wasch- bzw. Reinigungsleistung pro Masseneinheit der Formulierung zu steigern.

25 Bei den in den Anmeldungen WO 95/19953 und WO 95/19955 beschriebenen Geminipolyhydroxyfettsäure- und Geminipolyetherfettsäureamiden handelt es sich um nichtionische Geminitenside. Im Vergleich zu den heute bekannten nichtionischen Tensiden bieten diese Verbindungen jedoch keine besondere Steigerung der Effizienz pro Einsatzmasse. Auch kann die Multifunktionalität dieser Verbindungen nur durch eine deutliche Steigerung der Molekülmasse erzielt werden, was hinsichtlich der Schonung des Ökosystems als eher kontraproduktiv betrachtet werden muß.

30 Werden jedoch an ionische Geminitenside, wie sie in der Anmeldung P 196 33 497 beschrieben sind (Formel I), eingesetzt, kommt man zu einer signifikanten Effizienzsteigerung gesamter Endformulierungen. Das ist möglich, weil die Di- $\alpha$ -sulfodicarbonsäurediester deutlich effizienter als konventionelle anionische Tenside hinsichtlich beispielsweise der kritischen Mizellbildungskonzentration, Grenzflächenspannung, Wasserlöslichkeit, Härtestabilität, lösungsvermittelnder Wirkung und Waschkraft sind und darüber hinaus aufgrund ihrer besonderen Struktur besonders hautmild und biologisch abbaubar sind.

35 Formel (I):



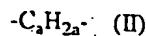
45 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von anionischen Geminitensiden gemäß Formel I in Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemitteln, in denen sie zu wenigstens 0,1% enthalten sind. Die Salze der Di- $\alpha$ -sulfodicarbonsäurediester sind in der Offenlegungsschrift WO 96/25393 und in der deutschen Patentanmeldung P 196.33 497 beschrieben, die wir hiermit als Referenz einführen.

50 Hierbei haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> in der Formel I die im folgenden beschriebenen Bedeutungen: R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> stehen unabhängig voneinander für einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, Kohlenstoffatomen. Es seien als Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> im einzelnen die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl, n-Uneicosyl, n-Docosyl und ihre verzweigtketigen Isomeren sowie die entsprechenden einfach, zweifach oder dreifach ungesättigten Reste genannt.

55 R<sup>2</sup> bedeutet einen Spacer, bestehend aus einer unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, 0 bis 20 Sauerstoff- und/oder 0 bis 20 Stickstoff- und/oder 0 bis 4 Schwefel- und/oder 0 bis 3 Phosphoratomen. Die Kette weist außerdem 0 bis 20 funktionelle Seitengruppen wie z. B. Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Acylaminogruppen und/oder 0 bis 4 Cyclen, die isoliert oder anelliert sind, auf.

60 Der Spacer R<sup>2</sup> bedeutet insbesondere

– unverzweigte oder verzweigte Alkylenketten der Formel II als Grundkörper:



mit a = 2 bis 18, vorzugsweise a = 2 bis 6;

– unverzweigte oder verzweigte Alkenylenketten der Formel IIa als Grundkörper

-C<sub>b</sub>H<sub>2b</sub>-CH=CH-C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub> (IIa)

mit b + c = 2 bis 16, wobei b und c jeweils größer als Null sind;  
- unverzweigte oder verzweigte Alkinylketten der Formel III

-C<sub>d</sub>H<sub>2d</sub>-C≡-C-C<sub>e</sub>H<sub>2e</sub>- (III)

mit d + e = 2 bis 16, wobei d und e jeweils größer als Null sind, und wobei bei den Verbindungen gemäß den Formeln II, IIa und III der Spacer an beliebigen Stellen der Kette zusätzlich 1 bis 4 Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino- oder Acylaminogruppen enthalten kann;  
- Alicyclen gemäß der Formel IV

-C<sub>f</sub>H<sub>2f</sub>-cyclo C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C<sub>g</sub>H<sub>2g</sub>- (IV)

mit f und g gleich unabhängig voneinander je 1 bis 6  
oder gemäß der Formel V

-3(4),8(9)-di(methylen)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan- (V);

- gegebenenfalls substituierte Aromaten gemäß der Formel VI

-C<sub>b</sub>-H<sub>2b</sub>-C<sub>6</sub>R<sub>4</sub>-(C<sub>i</sub>H<sub>2i</sub>-C<sub>6</sub>R<sub>4</sub>)<sub>j1</sub>C<sub>j2</sub>H<sub>2j2</sub>- (VI)

oder gemäß der Formel VII

-C<sub>b</sub>H<sub>2b</sub>-C<sub>10</sub>R<sub>6</sub>-C<sub>j</sub>H<sub>2j</sub>- (VII)

mit h, j<sub>1</sub> und j<sub>2</sub> gleich unabhängig voneinander je 0 bis 8, i = 0 bis 8 und R gleich unabhängig voneinander jeweils H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl;

Weiterhin sind in dem Spacer R<sup>2</sup> je 0 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 Sauerstoff- und/oder Stickstoff- und/oder 0 bis 4 Schwefel- und/oder 0 bis 3 Phosphoratome enthalten.

R<sup>2</sup> hat damit weiterhin insbesondere die Bedeutung

- einer Verbindung gemäß der Formel VIII

C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>-C<sub>x</sub>R<sub>y</sub>-Z-C<sub>x</sub>R<sub>y</sub>-C<sub>2k</sub>H<sub>2k</sub>- (III)

mit k und l gleich unabhängig voneinander je 0 bis 8, x = 6 und y = 4 oder x = 10 und y = 6 oder x = 14 und y = 8, und Z = O, CO, NH, N-CH<sub>2</sub>-CH(OX)-R<sup>1</sup>, NR<sup>1</sup>, N-C(O)R<sup>1</sup>, SO<sub>2</sub>  
oder gemäß der Formel IX

-CH<sub>2</sub>-CH(OCH<sub>2</sub>CH(OX)-R<sup>1</sup>)-CH<sub>2</sub>- oder ein Isomer (IX)

mit X = SO<sub>3</sub>M

oder 2,2'-Methylen-bis-(1,3-dioxolan-5-methylen)- oder Acetale, insbesondere Diacetale aus Dialdehyden und Di-Oligo- oder Polyolen, wobei R<sup>1</sup> einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet,

- einer Verbindung gemäß der Formel X

-C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O)<sub>p</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>q</sub>-C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub>- (X)

mit m = 1 bis 4, n = 2 oder 4, p = 1 bis 20, vorzugsweise p = 1 bis 4, q = 0 bis 4 und r = 1 bis 4,  
wobei auch gemischte Alkoxideinheiten auftreten können und dann die Reihenfolge der Alkoxideinheiten beliebig ist,

- einer Verbindung gemäß der Formel XI

-C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub>(RNC<sub>s</sub>H<sub>2s</sub>),C<sub>u</sub>H<sub>2u</sub>- (XI)

oder gemäß der Formel XII

-[C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub>[RN-C(O)-NR],-C<sub>u</sub>H<sub>2u</sub>]<sub>w</sub>- (XII)

oder gemäß der Formel XIII

-[C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub>[RNC(O)C<sub>v</sub>H<sub>2v</sub>C(O)NR],-C<sub>u</sub>H<sub>2u</sub>]<sub>w-y</sub>- (XIII)

oder gemäß der Formel XIV



5 mit  $r = 2$  bis  $4$ ,  $s = 2$  bis  $4$ ,  $t = 1$  bis  $20$ , vorzugsweise  $t = 1$  bis  $4$ ,  $u = 2$  bis  $4$ ,  $v = 0$  bis  $12$ ,  $w = 1$  bis  $6$ ,  $x = 6$  und  $y = 4$  oder  $x = 10$  und  $y = 6$  oder  $x = 14$  und  $y = 8$   
 mit  $R$  gleich unabhängig voneinander H oder  $C_1$ -bis  $C_6$ -Alkyl.

10  $R^2$  kann weiterhin einem Methyl- oder Ethylester einer Polycarbonsäure (MW 500 bis 100 000) entstammen, deren  $\alpha$ -Kohlenstoffatome zwischen 0 und 100% sulfoniert sind. Die  $\alpha$ -Kohlenstoffatome sind jedoch vorzugsweise nur zwischen 10 und 60% sulfoniert.

15  $M, M'$  = Alkali, Ammonium-, Alkanolammonium oder  $Y_2$  Erdalkali.  
 A und B bedeuten unabhängig voneinander  $-O-$ ,  $-O(C_2H_4O)_\alpha(C_3H_6O)_\beta-$  (mit  $\alpha = 0$  bis  $20$ , bevorzugt  $0$  bis  $10$ , und  $\beta = 0$  bis  $20$ , bevorzugt  $0$  bis  $10$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  können jedoch nicht gleichzeitig  $0$  sein),  $-NH-$ ,  $-NR^4-$  (mit  $R^4$  = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl),  $-N(R^5)-O(C_2H_4O)_\alpha(C_3H_6O)_\beta-$  (mit  $\alpha = 0$  bis  $20$ , bevorzugt  $0$  bis  $10$ , und  $\beta = 0$  bis  $20$ , bevorzugt  $0$  bis  $10$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  können jedoch nicht gleichzeitig  $0$  sein) und  $R^5$  gleich  $R^4$  oder gleich  $-O(C_2H_4O)_\alpha(C_3H_6O)_\beta-H$ , mit den vorgenannten Bedingungen),  $-C(O)N(R^5)-O(C_2H_4O)_\alpha(C_3H_6O)_\beta-$ ,  $n$  bedeutet eine Zahl von  $1$  bis  $200$ , vorzugsweise von  $1$  bis  $10$ .

20 Herstellungsbedingt können die Di- $\alpha$ -sulfodicarbonsäurediester auch Di- $\alpha$ -sulfodicarbonsäuremonoester, Mono- $\alpha$ -sulfodicarbonsäurediester und Mono- $\alpha$ -sulfodicarbonsäuremonoester enthalten.

25 Neben mindestens 0,1% anionischem Gemintensid gemäß der Formel (I) (siehe auch WO 96/25393), das als Mischung verschiedener Homologen der gleichen Grundstruktur (sowohl hinsichtlich der C-Kettenlänge der lipophilen Ketten als auch des Spacers oder der Alkoxyetherketten) und Mischung von Verbindungen mit verschiedenem Funktionalisierungsgrad, zum Beispiel Sulfierungsgrad zwischen 0,1 und 2, bevorzugt zwischen 1 und 2, für  $n = 1$ , vorliegen kann, können die Formulierungen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel noch jeweils wenigstens 0,1% einer oder mehrerer Wasch-, Reinigungs- oder Körperpflegemittelkomponenten, die im folgenden näher erläutert werden, enthalten. Alle Prozentangaben sind als Gewichtsprozente zu verstehen, es sei denn, die Prozentangabe wird explizit auf eine andere Größe bezogen. Als solche Komponenten sind die folgenden zu nennen:

30 a) Enzyme: Eine ganze Reihe von Enzymen können in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein, so zum Beispiel Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen und Peroxidasen sowie Mischungen der jeweiligen Enzyme. Auch andere Enzyme können in Waschmittelformulierungen eingearbeitet werden, wobei sie, wie die vorgenannten, von verschiedenster Herkunft aus Bakterien, Pilzen, z. B. Hefepilzen, und anderen Pflanzen stammen, aber auch tierischen Ursprungs sein können.

35 Unterschiedliche Faktoren bestimmen die Auswahl einzelner Enzyme, wie beispielsweise die pH-Aktivitäts- und/oder -Stabilitätsoptima, die Thermostabilität die Stabilität gegenüber verschiedenen Tensiden, Builders usw. Enzyme werden in Einwaagen bis zu 50 mg, bevorzugt 0,01 mg bis 3 mg aktives Enzym auf ein Gramm Waschmittelformulierung eingesetzt, d. h. 0,001% bis ca. 5% in den erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen. Für Proteasen gilt eine Einsatzkonzentration einer Aktivität von 0,005 bis 0,1 Anson Einheiten (Anson Units = AU) pro Gramm erfindungsgemäßer Formulierung.

40 b) Enzymstabilisatoren: Dazu gehören wasserlösliche Quellen von Calcium- oder/und Magnesiumionen, die häufig zugesetzt werden müssen, damit das Buildersystem nicht auch diese Zentralatome der Enzyme entfernt und sie damit desaktiviert. Calciumionen sind hier im allgemeinen effektiver als Magnesiumionen. Zusätzliche Stabilisierung kann durch den Zusatz von Boraten (US 4 537 706, Severson) erfolgen. Typischerweise enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20, besonders bevorzugt 5 bis 15 und ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 Millimole Calciumionen pro Liter Endformulierung.

45 Obwohl die Konzentration in verschiedenen Formulierungen abhängig von den verwendeten Enzymen variieren kann, sollten immer genug Calciumionen nach der Komplexierung durch das Buildersystem und durch Seifen verfügbar sein, um die Enzyme aktiviert zu halten. Jedes wasserlösliche Calcium- oder Magnesiumsalz kann verwendet werden. Es seien hier die folgenden Beispiele, ohne die erfindungsgemäßen Formulierungen darauf einzuschränken, erwähnt: Calciumchlorid, Formiat-, -sulfat-, -hydroxid-, -malat-, -maleat-, -acetat und die entsprechenden Magnesiumsalze. Abhängig von der Menge und Art der verwendeten Enzyme enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen 0,05% bis 2% wasserlösliche Calcium und/oder Magnesiumsalze. Boratstabilisatoren sind zu 0,25% bis 10%, bevorzugt 0,5% bis 5% und besonders bevorzugt 0,75% bis 3% – berechnet als Borsäure – in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten. Die zugesetzten Boratstabilisatoren müssen in der Lage sein, Borsäure bilden zu können. Hier ist der direkte Einsatz von Borsäure bevorzugt, doch können auch, ohne darauf einzuschränken, Boroxid, Borax, andere Alkaliborate und substituierte Borsäuren, wie z. B. Phenyl-, Butyl- und p-Bromphenylborsäure, eingesetzt werden.

50 c) Bleichsysteme – Bleichmittel und Bleichaktivatoren: Für die erfindungsgemäßen Formulierungen ist die Verwendung eines Bleichsystems, sei es Bleichmittel und -aktivator oder lediglich ein Bleichmittel, optional. Sofern verwendet, werden die Bleichmittel in Mengen von 1 bis 30%, bevorzugt 5 bis 20% eingesetzt. Sofern eingesetzt, werden Bleichaktivatoren in Mengen von 0,1 bis 60% des Bleichmittels verwendet. Bevorzugt werden 0,5 bis 40% Bleichsystem, bezogen auf die erfindungsgemäße Formulierung, eingesetzt. Alle für die Reinigung von Textilien, harten Oberflächen (Industrie- und Haushaltsreiniger, Geschirrspülmittel) oder andere Reinigungsaufgaben geeigneten Bleichmittel können eingesetzt werden. Dazu zählen sowohl auf Sauerstoffbasis arbeitende Bleichmittel wie auch andere Systeme. Perborate, z. B. Natriumperborate, sei es als Mono- oder Tetrahydrat, können eingesetzt werden, ebenso wie Percarbonsäure-Bleichmittel und deren Salze. Zu den geeigneten Vertretern dieser Klasse zählen Magnesiumperoxyphthalathexahydrat, Magnesium-metachlorperbenzoat, 4-Nonylaminino-4-oxoperoxybutansäure, Diperoxydodecansäure und, besonders bevorzugt, 6-Nonylaminino-6-oxoperoxycaprinsäure (US 4 634 551, Burns

et al). Persauerstoffbleichmittel können ebenfalls eingesetzt werden. Zu geeigneten Vertretern dieser Klasse zählen Natriumcarbonatperoxyhydrat und vergleichbare Percarbonate, Natriumpyrophosphatperoxyhydrat, Harnstoffperoxyhydrat, Natriumperoxid und Persulfatbleichmittel. Auch Mischungen von Bleichmitteln können in den erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen eingesetzt werden.

Persauerstoffbleichmittel werden bevorzugt mit Bleichaktivatoren kombiniert, zu denen, ohne die erfundungsgemäßen Formulierungen darauf zu beschränken, Nonanoyloxy-phenylsulfonat, Tetraacetyl-ethylendiamin und deren Mischungen sowie andere in US 4 634 551 erwähnte Kombinationen von Bleichmitteln und -aktivatoren gehören. Ganz besonders bevorzugt als Bleichaktivatoren sind Amide der Formeln  $R^1N(R^5C(O)R^2C(O)L)$  oder  $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$ , wobei  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $R^5$  ein Wasserstoffatom oder Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und  $L$  jedwede für nucleophile Reaktionen geeignete Abgangsgruppe (z. B. Phenylsulfonat) bedeutet. Als Beispiele seien hier die folgenden Verbindungen erwähnt: (6-Octanamido-caproyl)oxyphenylsulfonat, (6-Nananamido-caproyl)oxyphenylsulfonat, (6-Decanamido-caproyl)oxyphenylsulfonat und deren Mischungen. Acyllactamaktivatoren gehören zu einer anderen Klasse bevorzugter Bleichaktivatoren, hier besonders Acylcaprolactam und Acylvalerolactam mit Alkyl-, Aryl-, Alkoxyaryl- und Alkylaryl-acylgruppen, die 1 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Unter den nicht auf Sauerstoff basierenden Bleichmitteln gehören sulfonierte Zink- und/oder Aluminium-phthalocyanine zu den bevorzugten Systemen.

d) Buildersysteme: Ebenfalls optional können die erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel Buildersysteme (Gesamtbuilder), die aus wasserenthärtenden Silikaten und/oder sonstigen anorganischen und/oder organischen Buildern bestehen, enthalten. Sie werden in Waschmittelformulierungen eingesetzt, um die Partikelschmutz-entfernung zu unterstützen und die Wasserhärte zu kontrollieren. Flüssigformulierungen enthalten von 0 bis 50%, bevorzugt 5 bis 30% Gesamtbuilder. Granulierte Formulierungen enthalten 0 bis 80%, bevorzugt 15 bis 50% Gesamtbuilder. Höhere Konzentrationen sollen hier jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Zu den anorganischen Buildern zählen insbesondere Silikate und Alumosilikate. Beispiele für Silikatbuilder sind Alkalisilikate, besonders solche mit  $SiO_2$ :  $Na_2O$  im Verhältnis 1,6 : 1 bis 3,2 : 1 und Schichtsilikate wie Natriumsilikate vom Typ  $NaMSi_x-O_{2x+1}yH_2O$  (M steht für Na oder H,  $x = 1,9-4$ ,  $y = 0-20$ ). Besonders bevorzugt ist der mit SKS-6 bezeichnete Typ. Auch Magnesiumsilikate können hier eingesetzt werden. Alumosilikate sind ebenfalls nützlich in den erfundungsgemäßen Formulierungen und besonders wichtig in granularen Waschmittelformulierungen. Die verwendbaren Alumosilikatbuilder können mit der empirischen Formel  $[M_z(zAlO_2)_y]xH_2O$  beschrieben werden,  $z$  und  $y$  nehmen Werte von wenigstens 6 an, das molare Verhältnis von  $z$  zu  $y$  liegt im Bereich von 1,0 bis 0,5,  $x$  nimmt Werte von ca. 0 bis 30 an. Es kann sich sowohl um kristalline als auch um amorphe, synthetische oder natürlich vorkommende Alumosilikate handeln. Die Silikatbuilder können zu 0 bis 60% enthalten sein.

Zu den anorganischen Buildern zählen weiterhin, ohne die erfundungsgemäßen Formulierungen darauf einzuschränken, Alkali-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten (z. B. Tripolyphosphate, Pyrophosphate und polymere Metaphosphate), Phosphonate, Carbonate (auch Bicarbonate und Sesquicarbonate) und Sulfate. Auch organische Builder gehören zu den in den erfundungsgemäßen Formulierungen verwendbaren Buildern. Dazu gehören Polycarboxylate, wie Ethercarboxylate (cyclisch oder acyclisch), Hydroxypolycarboxylate, Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfinsäure und Carboxymethoxybernsteinsäure, die alle in Form der Säure oder ihrer Alkali-, Ammonium- oder Organoammoniumsalze eingesetzt werden können. Alkyl-, Ammonium- oder Organoammoniumsalze der Polyessigsäure sind ebenso geeignet wie Salze der Zitronensäure oder Kombinationen von verschiedenen Buildern. Alkenylbernsteinsäuren und -salze sind besonders bevorzugte organische Builder. Monocarbonsäuresalze können ebenso entweder allein oder in Kombination mit einem der vorgenannten Builder in die erfundungsgemäßen Formulierungen eingebracht werden.

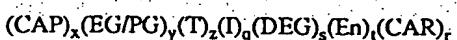
Die anorganischen (ohne Silikate) und/oder organischen Builder sind zu 0 bis 40% in der Formulierung enthalten.

e) Schmutzlösepolymer: Sämtliche zum Stand der Technik gehörenden Schmutzlösepolymeren können als Ingredienzien in den erfundungsgemäßen Formulierungen eingesetzt werden. Als Bestandteil von Formulierungen tragen Schmutzlösepolymeren zu einer leichteren Ablösung von Öl- und Fettenschmutz bei, insbesondere bei Waschvorgängen und bei der Textilveredelung. Schmutzlösepolymeren zeichnen sich dadurch aus, daß sie sowohl hydrophile als auch hydrophobe Bauelemente besitzen. Die Wirkungsweise von Schmutzlösepolymeren beruht auf einer Modifizierung der Faseroberfläche von Polyester- bzw. Baumwoll/Polyester-mischgeweben mit Hilfe des hydrophilierenden Polymers. Dabei bewirkt das hydrophile Segment des Schmutzlösepolymeren eine leichtere Benetzung der Oberfläche, während das hydrophobe Segment als Ankergruppe fungiert.

Der Feuchtigkeitstransport (Wasserabsorption und Saugfähigkeit) wird bei den mit dem Schmutzlösepolymer behandelten hydrophoben Geweben wie Polyester oder Polyester/Baumwollmischgeweben erheblich verbessert. Außerdem verleihen sie den Stoffen antistatische und Gleiteigenschaften, wodurch die Handhabung dieser Fasern beim Schneiden und Nähen (Textilverarbeitung) erleichtert wird. Die Behandlung des Gewebes mit dem Schmutzlösepolymer ist als eine Art Imprägnierung zu verstehen, d. h. das Schmutzlösepolymer verbleibt für mehrere Waschzyklen auf der Faser.

Zur wichtigsten Gruppe von Schmutzlösepolymeren gehören Poly- bzw. Oligoester auf Basis Terephthalsäure/Polyoxyalkylenglykolen/monomeren Glykolen.

Schmutzlösepolymeren dieser Gruppe werden schon seit mehreren Jahren vermarktet. Zu den wichtigsten Verkaufsprodukten zählen u. a. ZELCON (Du Pont), MILEASE T (ICI), ALKARIL QCF/QCJ (Alkaril Inc.) und REPEL-O-TEX (Rhone-Poulenc). Bevorzugt sind im Rahmen der in dieser Erfindung beanspruchten Formulierungen Schmutzlösepolymeren, die sich durch folgende empirische Summenformel beschreiben lassen:



# DE 196 47 060 A 1

Dabei repräsentiert (CAP) sog. "capping groups", die das Polymer am Ende verschließen. Der Endgruppenver-

schluß trägt zur Stabilisierung der Polymeren bei. (CAP) steht für eine Vielzahl von möglichen Endgruppen. Bevor-

zugte Endgruppen sind u. a. Sulfoaroylgruppen wie z. B. die Sulfobenzoyl-Gruppe, die in Form einer Umesterung

mit Sulfobenzösäurealkylester eingeführt werden können. Der Einbau von Endgruppen wirkt sich dabei zum einen

regulierend auf das Molekulargewicht aus, andererseits führt er zur Stabilisierung der gewonnenen Polymeren. Ne-

ben Sulfoaroyl-Gruppen können auch ethoxylierte oder propoxylierte Hydroxyethan- und Hydroxypropansulfo-

nate, so wie sie beispielsweise in WO 95/02029 und WO 95 102030 beschrieben sind, eingesetzt werden.

Bevorzugte Endgruppen sind auch Poly(oxyethylen)monoalkylether, in denen die Alkylgruppe 1 bis 30 C-Atome

enthält und wobei die Polyoxyethylengruppe aus 2-200 Oxyethyleneinheiten besteht. Endgruppen dieser Art wer-

den z. B. in WO 92/17523 und DE 40 01 415 beschrieben. In EP 0 253 567 und EP 0 357 280 werden im besonde-

ren solche endgruppenverschlossenen Polyestere (capped polyesters) beschrieben, die zum einen durch nichtionische

Gruppen wie z. B. C1-C4-Alkyl, C1-C4-Hydroxyalkyl, C1-C4-Acyl als auch durch ionische Succinatgruppen ver-

schlossen werden. Grundsätzlich sind auch Mischungen verschiedener Endgruppen möglich, wobei x Werte von

0-2 annimmt.

Die Gruppe (EG/PG) steht für eine Oxyethylenoxy-, Oxypropylenoxy-Gruppe oder Mischungen davon, wobei y

Zahlenwerte von 0 bis 80 annimmt. Als eine Variation der o.g. Polyester wird auch das Einbringen von verzweigten

monomeren Glykolbausteinen beschrieben, wie z. B. 1,2-Butylen-, 3-Methoxy-1,2-propylenglykolen

(EP 0241 985).

Die Gruppe (T) steht u. a. für eine Terephthaloylgruppe, die im Polymer sozusagen als Ankergruppe zwischen

Schmutzlösepolymer und Substrat (Faser) fungiert. Bei sämtlichen zum Stand der Technik gehörenden Schmutzlö-

sepolymeren auf Oligo- bzw. Polyesterbasis ist die Gegenwart von Terephthaloyl-Gruppen essentiell für die Perfor-

mance dieses Additivs. Neben Terephthaloylgruppen können jedoch auch aliphatische Analoga vertreten sein, wie

z. B. Adipate, die durch Adipinsäure bzw. Adipinsäurediester eingebaut werden können. In DE 44 03 866 werden

z. B. amphiphile Polyester beansprucht, die neben aromatischen auch aliphatische Dicarbonsäuren beinhalten und

als Waschmitteladditiv bzw. Schmutzlösepolymer eingesetzt werden. Dabei nimmt z Werte von 1 bis 50 an.

Jedes (I) steht für eine interne anionische Gruppe mit q = 0-30. Der Einbau von anionischen Gruppen, in erster Linie Sulfoisophthaloyl-Gruppen, in das Polymergerüst, stellt sich als sehr vorteilhaft für die Performance des

Schmutzlösepolymer heraus. Die Sulfoisophthaloyl-Gruppen stabilisieren das Polymer und inhibieren den Über-

gang von der gewünschten amorphen Form zur schlechter löslichen kristallinen Form des Polymers. In

US 4 427 557 und EP 0 066 944 werden solche anionischen Modifikationen der o.g. Polyester beschrieben, die als

eine weitere Polymerisationskomponente das Natriumsalz der Sulfoisophthalsäure beinhalten.

Die polymerisierten Polyethylenlykole (PEG) besitzen Molmassen von 200-1000 und ergeben nach ihrer Polyme-

risation mit Ethylenglykol und Terephthalsäure Polyester mit Molgewichten von 2000-10000.

DEG steht für eine Di(oxyethylen)oxy-Gruppe mit s = 0-80.

Jedes (En) steht für eine Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppe, die aus 2 bis 100 Oxyalkylengruppen aufgebaut ist, wobei t

= 0-25 ist und die Alkylgruppen 2-6 C-Atome enthalten. In den meisten Fällen handelt es sich bei den Poly(oxyal-

kylen)oxy-Gruppen um Poly(oxyethylen)oxy-Gruppen, wobei die Molekulargewichte erheblich variieren können.

Neben Poly(oxyethylen)oxy-Gruppen können auch Poly(oxypropylen)oxy-Gruppen vertreten sein sowie alle denk-

baren Mischungen. In DE 14 69 403 wird z. B. ein Verfahren zur oberflächenverändernden Behandlung von aus Po-

lyestern abgeleiteten Artikeln beschrieben. Dabei sind die hergestellten Polyester aus ET-Einheiten aufgebaut mit

ET/POET=2-6 : 1, wobei Polyethylenlykole mit Molgewichten von 1000-4000 eingesetzt werden. US 3 959 230

beansprucht ET/POET-Polyester mit ET/POET=25 : 75-35 : 65, wobei niedermolekulare Polyethylenlykole mit

Molgewichten von 300-700 eingesetzt werden und die gewonnenen Polyester Molgewichte von 25 000-55 000

aufweisen.

Jedes (CAR) steht für eine Carbonylgruppe (C=O) einer Carbonateinheit, wobei r für eine Zahl von 0 bis 80 steht.

Es zeigt sich, daß durch Einbau von Carbonatgruppen in Form von Kohlensäureestern in das Polymergerüst die Per-

formance der Schmutzlösepolymeren weiterhin gesteigert werden kann. Einerseits lassen sich Polymere dieses Typs

zu erleichter Dispergieren, zum anderen ist es möglich, mit Hilfe von Kohlensäureestern fließfähige, pumpbare Polymere

zu erhalten, was hinsichtlich der meist üblichen Konfektionierung deutliche Vorteile bringt. Die durch die obige em-

pirische Summenformel beschriebenen Schmutzlösepolymeren auf Poly- bzw. Oligoesterbasis besitzen Molekulargewichte

zwischen 200 und 100 000. Bevorzugt sind meist Molekulargewichte im Bereich von 500 bis 25 000.

Neben dieser Klasse von Schmutzlösepolymeren können im Rahmen der beanspruchten Formulierungen auch Cel-

lulose-Derivate eingesetzt werden. Solche Produkte sind z. B. als Hydroxyether der Cellulose unter der Produktbe-

zeichnung METACEL (Dow) kommerziell erhältlich. Bevorzugt sind Cellulose-Derivate mit C1-C4-Alkyl- und

C4-Hydroxyalkylcellulosen (US 4 000 093). Als weitere Gruppe von Schmutzlösepolymeren können auch Poly(vi-

nylester)-Verbindungen eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere Ppropolymerisate von Polyvinylacetat und

Polyoxyethylenlykole bevorzugt. Produkte dieser Art sind marktgängig, wie z. B. SOKALAN HP 22 (BASF). So-

weit Schmutzlösepolymeren in den erfahrungsgemäßen Formulierungen eingesetzt werden, beträgt der Gehalt 0,01

bis 10,0 Gew.-%.

Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die entsprechende Formulierung.

f) Chelatbildende Agentien: In den erfahrungsgemäßen Formulierungen sind optional auch Eisen- und Manganionen unter Chelatbildung komplexierende Agentien enthalten, die zu der Gruppe der Aminocarboxylate, Amino-

phosphonate, polyfunktionalisierten Aromaten (z. B. Dihydroxybenzolsulfonsäurederivate) gehören. Auch Mi-

schungen der verschiedenen Chelatisierungs-Agentien sind wirksam. Ein bevorzugtes bioabbaubares chelatbildendes

Agenz ist Ethylendiamindisuccinat. Die vorgenannten Agentien werden in Anteilen von 0,1 bis 10%, besonders

bevorzugt von 0,1 bis 3,0%, der Waschmittelformulierung eingesetzt.

g) Komponenten zur Entfernung von Ton- oder Lehmschmutz und Verhinderung der Wiederanschmutzung: Die er-

fungsgemäßen Formulierungen können zu diesem Zweck alkoxylierte, bevorzugt ethoxylierte, Amine, unabhän-

gig davon, ob es sich hier um mono-, oligo- oder polymere Amine handelt, enthalten. Für feste Formulierungen liegt die Einsatzmenge bei 0,01 bis 10%, bei Flüssigformulierungen bei 0,01 bis 5% der Gesamtformulierung. Andere Gruppen von Verbindungen, die diese Eigenschaften aufweisen, sind kationische Verbindungen (EP 0 111 984), zwitterionische Polymere (EP 0 112 592) oder Carboxymethylcellulose, die ebenfalls das Schmutztragevermögen einer Waschflotte zu steigern vermögen.

h) Polymere Dispersionshilfen (Cobuilder): Diese Additive werden in Mengen von 0,1 bis 7,0% der erfundungsgemäßen Gesamtformulierung eingesetzt, wobei es sich um Polycarboxylate oder um Polyethylenglykole handelt, die sowohl die Wirkung des eingesetzten Builders verstärken als auch Inkrustierungen und Wiederanschmutzungen verhindern und bei der Ablösung von Partikelschmutz eine Rolle spielen. Die hier einsetzbaren Verbindungen werden durch Polymerisation oder Copolymerisation von geeigneten ungesättigten Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridmonomeren erhalten. Hier sind Polyacrylate, aber auch Maleinsäureanhydrid/Acrylicsäure-Copolymerisate bevorzugt. Die Molekulargewichte der ersteren bewegen sich in einem Bereich von 2000 bis 10 000, bevorzugt 4000 bis 7000 und besonders bevorzugt im Bereich von 4000 bis 5000. Geeignete Copolymerisate weisen Molgewichte von 2000 bis 100 000, bevorzugt 5000 bis 75 000 und besonders bevorzugt 7000 bis 65 000 auf. Verwendbare Polyethylenglykole weisen Molgewichte im Bereich 500 bis 100 000, besonders bevorzugt 1 500 bis 10 000 auf. Auch Polyasparagäte und -glutamate können zusammen mit Zeolith-Buildern eingesetzt werden, wobei die verwendbaren Polyasparagäte mittlere Molgewichte von ca. 10 000 aufweisen.

i) Optische Aufheller: Alle nach dem Stand der Technik bekannten optischen Aufheller sind in den erfundungsgemäßen Formulierungen einsetzbar. Sie werden zu 0,05 bis 1,2%, bezogen auf die Gesamtformulierung, eingearbeitet. Einige nicht einschränkende Beispiele für geeignete Verbindungsgruppen seien im folgenden genannt: Stilbenderivate, Pyrazoline, Cumarin, Carbonsäuren, Methincyanine, Dibenzothiophen-5,5-dioxid, Azole und 5- und 6-gliedrige Heterocyclen.

j) Schauminhibitoren: Je nach genauer Zusammensetzung (d. h. Schäumvermögen der verwendeten Tenside) und Art des Schauminhibitors müssen 0 bis 5% (bezogen auf Gesamtformulierung) davon eingesetzt werden. Monofettsäuresalze werden in einer Menge von 0 bis zu 5% bevorzugt jedoch 0,5 bis 3% eingesetzt. Silicone werden in einer Menge bis zu 2%, bevorzugt jedoch 0,01 bis 1% und besonders bevorzugt von 0,25 bis 0,5% eingesetzt. Zu den Verbindungen, die in den erfundungsgemäßen Formulierungen als Schauminhibitor eingesetzt werden können, gehören Monofettsäuren und ihre Salze mit C-Kettenlängen von 10 bis 24, bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Auch hochmolekulare nicht oberflächenaktive Verbindungen wie Paraffine, Fettsäureester (z. B. Triglyceride), aliphatische Ketone, N-alkylierte Aminotriazine oder Di- bis Tetraalkyldiaminchlortriazine, Monostearylphosphate und Monostearylalkoholphosphatester können eingesetzt werden. Auch Silicone können in der vorliegenden Formulierung als Schauminhibitor eingesetzt werden, ebenso wie Mischungen von Siliconen und Silan-modifizierten Silikaten. I. a. können hier Polyethylenglykole als Lösungsmittel eingesetzt werden.

k) Textilweichmacher: Verschiedene im Waschprozeß verwendbare Textilweichmacher können hier verwendet werden, besonders jedoch Smectit-Tone sowie andere weichmachende Tone in Mengen zwischen 0,5 und 10% (bezogen auf die Gesamtformulierung). Die vorgenannten Weichmacher können in Kombination mit anderen Weichmachern wie Aminen und den verbreiteten kationischen Weichmachern verwendet werden.

l) Tenside: Neben den anionischen Geminitensiden gemäß der Formel (I) (siehe auch DE 195 05 367 und 196 33497) können jeweils Kombinationen oder einzelne der im folgenden genannten Tenside mit den Geminitensiden in den erfundungsgemäßen Formulierungen kombiniert werden. Hierbei werden 0,1 bis 70% dieser Tenside eingesetzt: Ohne die Formulierungen darauf einzuschränken, seien als Beispiele für nichtionische grenzflächenaktive Substanzen Fettsäureglyceride, Fettsäurepolyglyceride, Fettsäureester, Alkoxylate höherer Alkohole, alkoxylierte Fettsäureglyceride, Polyoxyethylenoxypropylenglykolfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylen-Rhizinusöl- oder gehärtete Rhizinusölderivate, Polyoxyethylenlanolinderivate, Polyoxyethylenfettsäureamide, Polyoxyethylenalkylamine, Derivate von Alkanolaminen, Alkylaminoxide, Derivate von Eiweißhydrolysaten, Hydroxymischether, Alkylpolyglycoside und Alkylglucamide (z. B. N-Methyl-alkylglucamide) sowie nichtionische Geminitenside, bzw. verbrückte nichtionische Tenside (wie in WO 95/19951 (Polyhydroxyaminverbindungen), WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 sowie WO 95/20026 beschrieben) genannt.

Als Beispiele für anionische grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Seifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfonate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate,  $\alpha$ -Sulfofettsäurederivate (einschließlich der in WO-93/25646 beschriebenen), Sulfonate höherer Fettsäureester, höhere Alkoholsulfate (primär und sekundär), Alkoholethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Sulfate von alkoxylierten Carbonsäurealkanolaminen, Salze von Phosphatesteren, Tauride, Isethionate, lineare Alkylbenzolsulfonate, verbrückte Alkylbenzolsulfonate (wie DOWFAX-Typen der Firma Dow), Alkylarylsulfonate, Sulfate der Polyoxyethylenfettsäureamide und Derivate von Acylaminosäuren, Alkylethercarbonsäuren, Alkyl- und Dialkylsulfosuccinate, Alkenylsulfosuccinate, Alkyl- oder Alkenylsarcosinate und sulfatierte Glycerinalkylether genannt.

Als Beispiele für kationische gängige grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Alkytrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkyldimethylbenzylammoniumsalze, Imidazoliniumderivate, Alkylpyridiniumsalze, quaternierte Fettsäureester von Alkanolaminen, Alkylisocholiniumsalze, Benzethoniumchloride und kationische Acylaminosäurederivate genannt. Als Beispiele für grenzflächenaktive Substanzen, Ampholyte und Betaine, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Carbobetaine, wie z. B. Kokosacylamidopropyldimethylbetain, Acylamidopentandiethylbetain, Dimethylammoniohexanoat-acylamidopropan- (oder -ethan-)dimethyl (oder -diethyl-)betain – alle mit C-Kettenlängen zwischen 10 und 18, Sulfobetaine, Imidazolinderivate, Sojaöllipide und Lecithin genannt. Die oben erwähnten Amin-N-oxide können auch in polymerer Form vorliegen, wobei ein Verhältnis Amin- zu Amin-N-oxid von 10 : 1 bis 1 : 1 000 000 vorliegen muß. Die mittlere Molmasse beträgt 500 bis 1 000 000, besonders bevorzugt jedoch 5000 bis 100 000. m) Weitere Komponenten können in die Wasch-, Reinigungs- oder Körperpflegemittelformulierungen eingebaut werden. Es handelt sich um Träger, Hydrotropica, Prozesshilfsmittel, Farbstoffe oder Pigmente, Parfums, Lösungen-

mittel für Flüssigformulierungen (besonders bevorzugt sind Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Hydroxygruppen), feste Füller für Stückseifenformulierungen, Perlglanzmittel, z. B. Distearoylglyceride, Konserverungsmittel, Pufferungssysteme und so weiter. Sollte ein höheres Schäumvermögen der Formulierung wie z. B. in einigen Körperpflegemitteln erforderlich sein, so kann dieses z. B. durch den Zusatz von  $C_{10}$ - $C_{16}$ -Alkanolamiden (in Konzentrationen von 1 bis 10% der Gesamtformulierung) erhöht werden. Auch weitere wasserlösliche Magnesiumsalze können zur Erhöhung des Schäumvermögens und der Fettlösekraft in Mengen von 0,1 bis 2% zugesetzt werden.

Wenn notwendig, können einige der obengenannten Tensidkomponenten auch durch Adsorption auf poröse hydrophobe Substanzen stabilisiert und mit einer weiteren hydrophoben Schicht versiegelt in die Formulierung eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können sehr vielseitig verwendet werden, wie z. B. als Hautreiniger, Badeszusatz, Duschbad, Gebißreiniger, Haarwasch- und -pflegemittel, Rasierseife, Pre-shaving, Desinfektionsmittel, Dispergiermittel, Universalwaschmittel und Feinwaschmittel, sowohl in flüssiger Form als auch als Pulver oder Granulat, für Textilien, Hand- und Maschinengeschirrspülmittel, Haushaltsreiniger und Industriereiniger.

#### Beispiele

Die folgenden Beispiele, die keinen einschränkenden Charakter haben sollen, zeigen die positiven anwendungstechnischen Eigenschaften der Geminitenside gemäß Formel (I), die sie für den Einsatz in den o. g. Verwendungszwecken prädestinieren.

#### I. Reinigung von harten Oberflächen

Zur Bestimmung der Reinigungswirkung an harten Oberflächen wurden je 7 Trägerstreifen aus Hart-PVC (455 x 39 x 2,5 mm) eng nebeneinander gelegt. Auf einer Seite der Trägerstreifen wurde eine weiße PVC-Folie (400 x 400 mm) blasenfrei aufgelegt. Anschließend wurden Schablonen aus PVC (300 x 350 x 3 mm) mit 260 x 280 mm-Ausschnitt so auf die Folie plaziert, daß der Ausschnitt über der Mitte der Folie lag. Innerhalb des Ausschnittes wurden 2 g eines Testschmutzes (7 Gew.-% Spezialschwarz 4, Fa. Degussa, 17 Gew.-% Myritol 318, Fa. Henkel, 40 Gew.-% Prozeßöl 310, Fa. Eso, 36 Gew.-% Exxon DSP 80/100, Fa. Exxon) mittels eines Flachpinsels auf der Folie verteilt. Die Trägerstreifen wurden mit einem Messer getrennt. Je ein Teststreifen wurde dann in die Metallführungsschiene eines Dardner-Waschbarkeits- und Scheuerprüfgerätes (Modell M-105-A, Fa. Erichsen) gelegt und mit einem feuchten Schwamm, der in einem Schlitten plaziert war, mit 16 ml der zu untersuchenden tensidhaltigen Formulierungen (Tensidegehalt: 1 Gew.-%) gereinigt. Dies geschah durch 10maliges Hin- und Herbewegen des Schlittens. Nach dem Trocknen der Teststreifen wurde die PVC-Folie vom Trägerstreifen gelöst und mit der gereinigten Seite nach oben auf weiße Pappe geklebt. Die Reinigungsleistung der jeweiligen tensidhaltigen Formulierungen wurde spektralphotometrisch mit Hilfe eines Spektralphotometers "datacolor 3890" bei einer Wellenlänge von 560 nm relativ zu einem Weißstandard (= 100%) und einem angeschnittenen Standard (= 0%) bestimmt.

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß):

Als Standardformulierung wurde die Reinigungsleistung eines marktgängigen Allzweckreinigers mit 65% bestimmt.

Beispiele 2 bis 4 (erfindungsgemäß):

Die Reinigungsleistungen der erfindungsgemäßen anionischen Geminitenside wurden anhand der folgenden Rezeptur bestimmt:

anionisches Geminitensid: 3,0 Gew.-%

$C_{13}$ -Alkohol mit 8 EO\*: 1,0 Gew.-%

Kokosfettsäure-Na-salz: 0,25 Gew.-%

Rest zu 100 Gew.-% Wasser

\*)MARLIPAL 013/80 (Fa. Hüls AG)

Folgende anionische Geminitenside wurden untersucht:

1: Gemäß Formel (I), mit  $R^1 = R^3 = C_8$ -Alkyl,  $R^2 = -(CH_2)_2$ ,  $A = B = -O-$ ,  $M, M' = Na$ ,  $n = 1$

2: Gemäß Formel (I), mit  $R^1 = R^3 = iso-C_8$ -Alkyl,  $R^2 = -(CH_2)_2$ ,  $A = B = -O-$ ,  $M, M' = Na$ ,  $n = 1$

3: Gemäß Formel (I), mit  $R^1 = R^3 = C_{10}$ -Alkyl,  $R^2 = -(CH_2)_6$ ,  $A = B = -O-$ ,  $M, M' = Na$ ,  $n = 1$

#### Beispiel 2:

Die Reinigungsleistung der Verbindung 1 enthaltenden Rezeptur wurde mit 73% bestimmt und ist somit höher als die in Beispiel 1 genannte.

#### Beispiel 3:

Die Reinigungsleistung der Verbindung 2 enthaltenden Rezeptur wurde mit 80% bestimmt und ist somit höher als die in Beispiel 1 genannte.

#### Beispiel 4:

Die Reinigungsleistung der Verbindung 3 wurde mit 72% bestimmt und ist somit höher als die in Beispiel 1 genannte.

## B) Waschvermögen an Textilien

Zur Bestimmung des Waschvermögens an Textilien wurde die Waschtrommel einer marktgängigen Haushaltswaschmaschine mit 4 kg (für die 95° und 60° C-Wäsche) bzw. mit 1 kg (für die 30° C-Wäsche) verschmutztem Baumwollballastgewebe beschickt. Weiterhin wurden mit Hautfett-Pigment-Anschmutzung behandelte Prüfläppchen der WFK-Testgewebe (Wäschereiforschung, jetzt Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e. V., Krefeld) mit der testverschmutzten Seite nach oben auf ein weißes Baumwollhandtuch aufgenäht. Das so präparierte Baumwollhandtuch wurde in die Trommel der Haushaltswaschmaschine zum Ballastgewebe gegeben.

Folgende WFK-Testgewebe wurden verwendet:

Baumwolle (BW): 10 D

Baumwoll-Polyester-Mischgewebe (MG): 20 D

Polyester (PE): 30 D

Die Waschvermögen der erfundungsgemäßen an ionischen Geminitenside wurden anhand der folgenden Rezeptur einer flüssigen Vollwaschmittelrezeptur bestimmt:

Anionisches Geminitensid	13,0 Gew.-%
C <sub>12/14</sub> -Alkohol mit 7 EO <sup>*1</sup>	15,5 Gew.-%
KOH, 50%ig	3,9 Gew.-%
Kokosfettsäure	10,0 Gew.-%
Triethanolamin	5,0 Gew.-%
1,2-Propylenglykol	3,0 Gew.-%
Ethanol	1,5 Gew.-%
Rest zu 100 Gew.-% Wasser	

\*<sup>1</sup> Marlipal 24/70<sup>\*1</sup> (Fa. Hüls)

\*<sup>2</sup> Diethylentriamin-penta-(meth. phosph. säure) (Fa. Monsanto)

Die Einsatzmenge des flüssigen Vollwaschmittels betrug jeweils 25 g pro Waschgang. Nach erfolgter Wäsche wurden die WFK-Testgewebe getrocknet. Die Bestimmung des Waschvermögens erfolgte spektralphotometrisch durch Ermittlung der Remission mit Hilfe des Spektralphotometers datacolor 3890 (Weißstandard: 100% Remission, testangeschmutztes Gewebe: 0% Remission).

Folgende an ionische Geminitenside wurden untersucht:

4: Gemäß Formel (I), mit R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>12/14</sub>-Alkyl, R<sup>2</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, A = B = -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>, M, M' = Na, n = 1

5: Gemäß Formel (I), mit R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>8/10</sub>-Alkyl, R<sup>2</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, A = B = -O-, M, M' = Na, n = 1

Um die Waschvermögen besser beurteilen zu können, wurde anstelle der Geminitenside das üblicherweise verwendete Marlon PS (sek.-Alkansulfonat-Na-salz; Hüls AG) in der gleichen Konzentration in die o.g. Rezeptur eingesetzt.

## Beispiel 5

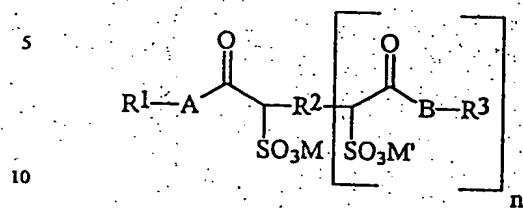
In der Rezeptur verwendetes	PE	MG	MG	BW	BW
	30° C	30° C	60° C	60° C	95° C
Tensid					
Marlon PS (nicht erfundungsgemäß)	49	44	30	24	25
4	60	46	32	31	33
5	55	49	32	31	42

Es zeigt sich, daß 4 und 5 gleiche bzw. wesentlich bessere Remissionswerte bewirken, als Marlon PS.

## Patentansprüche

1. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I als Bestandteil von Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemitteln

(I)



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet,

15 R<sup>2</sup> für einen Spacer steht, der aus einer unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoff- und 0 bis 20 Sauerstoff- und/oder 0 bis 20 Stickstoff- und/oder 0 bis 4 Schwefel- und/oder 0 bis 3 Phosphor-Atomen besteht, die 0 bis 20 funktionelle Seitengruppen und/oder 0 bis 4 Cyclen, die isoliert oder anel- liert sind trägt,

20 A und B unabhängig voneinander -O-, O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>α</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>β</sub>- (mit α und β = 0 bis 20), -NH-, -NR<sup>4</sup>- (mit R<sup>4</sup> = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl), -N(R<sup>5</sup>)-O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>α</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>β</sub>- (mit α und β = 0 bis 20 und R<sup>5</sup> gleich R<sup>4</sup> oder gleich O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>α</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>β</sub>- H mit den vorgenannten Bedingungen) oder -C(O)N(R<sup>5</sup>)-O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>α</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>β</sub>- (mit α, β und R<sup>5</sup> wie bei den vorgenannten Verbindungen) bedeutet, M und M' für Alkali, Ammonium-, Alkanolammonium oder 1/2 Erdalkali steht und der Substitutionsgrad n 1 bis 200, vorzugsweise 1 bis 10 beträgt.

25 2. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffreste R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für einen unver- zweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

30 3. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Geminiverbindungen bei gleicher Grundstruktur Mischungen von Homologen mit verschieden langen lipophilen Kohlenwasserstoffresten sind.

35 4. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Geminiverbindungen bei gleicher Grundstruktur Mi- schungen von Homologen mit verschieden langen Spacern R<sup>2</sup> sind.

40 5. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% grenzflächenaktiven Geminiverbindungen der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß weitere anionische, nichtio- nische, kationische, betainische und/oder amphoterre grenzflächenaktive Verbindungen enthalten sind.

45 6. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß minde- stens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische grenzflächenaktive Ver- bindungen Fettsäureglyceride, Fettsäurepolyglyceride, Fettsäureester, Alkoxylate von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen, alkox- ylierte Fettsäureglyceride, Polyoxyethylenoxypropylenglykolfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylen-Rhizinusöl- oder gehärtete Rhizinusölderivate, Polyoxyethylenolinderivate, Polyoxyethylen- fettsäureamide, Polyoxyethylenalkylamine, Derivate von Alkylaminen, Alkylaminoxide, Derivate von Eiweißhy- drolysaten, Hydroxymischether, Alkylpolyglycoside, Alkylglucamide, nichtionische Geminitenside und nichtionische verbrückte Tenside und/oder deren Mischungen eingesetzt werden.

50 7. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß minde- stens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als anionische grenzflächenaktive Ver- bindungen Seifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfonate, alpha-Olefinsulfonate, alpha-Sulfofettsäure- derivate, Sulfonate höherer Fettsäureester, höhere primäre und sekundäre Alkoholsulfate, Alkoholethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Sulfate von alkoxylierten Carbonsäurealkanolamiden, Salze von Phosphatestern, Tauride, Isethionate, lineare Alkylbenzolsulfonate, verbrückte Alkylbenzolsulfonate, Alkylarylsulfonate, Sulfate der Poly- oxyethylenfettsäureamide und Derivate von Acylaminosäuren, Alkylethercarbonsäuren, Alkyl- und Dialkylsulfo- succinate, Alkyl- oder Alkenylsarcosinate und/oder sulfatierte Glycerinalkylether und deren Mischungen eingesetzt werden.

55 8. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß minde- stens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als kationische grenzflächenaktive Ver- bindungen Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkyldimethylbenzylammonium- salze, Imidazoliniumderivate, Alkylpyridiniumsalze, quaternierte Fettsäureester von Alkanolaminen, Alkylschi- noliniumsalze, Benzethoniumchloride und/oder kationische Acylaminosäurederivate eingesetzt werden.

60 9. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß minde- stens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als grenzflächenaktive Betaine und Am- pholyte Kokosacylamidopropylbetaein, Acylamidopentadiethylbetaein, Dimethylammoniohexanoatacylamidopro- pan- (oder -ethan-) dimethyl (oder -diethyl-) betaein mit C-Kettenlängen von 10 bis 18 C-Atomen, Sulfobetaine, Imi- dazolininderivate, Sojaöllipide und/oder Lecithin eingesetzt werden.

65 10. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß minde- stens einem der vorhergehenden Ansprüche zum Reinigen von Textilien.

11. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß minde- stens einem der vorhergehenden Ansprüche zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere als manuelles Spülmittel.

# DE 196 47 060 A 1

12. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zum Reinigen von Haut und Haar.  
13. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% amphiphilen Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als Bestandteil von Körperpflegemitteln.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**